

放电等离子烧结制备纳米晶双相耦合 (NdDy)_{11.5}(FeCoNb)_{82.4}B_{6.1} 致密磁体

马毅龙, 刘 颖, 李 军, 杜慧龙, 高 静, 高升吉

(四川大学, 四川 成都 610065)

摘 要: 使用放电等离子烧结(SPS)制备致密的纳米晶交换耦合 Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe 永磁合金。研究烧结温度、时间、压力对合金磁性能和显微组织的影响。结果表明, 随温度、压力的升高, 密度增大, 磁能积增加; 但温度过高或时间过长, 使得晶粒长大, 导致矫顽力降低。在烧结压力为 500 MPa, 烧结温度为 700 °C 保温 3 min 后, 得到密度为 7.6 g/cm³, 晶粒细小的致密块体, 其磁性能为: $B_r=0.81$ T, $H_{ci}=856$ kA·m⁻¹, $(BH)_m=106$ kJ·m⁻³, 其晶粒大小约 20 nm。

关键词: 纳米晶; 放电等离子烧结; (NdDy)_{11.5}(FeCoNb)_{82.4}B_{6.1} 磁体; 显微组织

中图分类号: TM273

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)12-2246-04

纳米晶 Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe 双相交换耦合永磁体是由晶粒尺寸为纳米级的软磁相和硬磁相构成的两相共晶格永磁体^[1]。由于具有高饱和磁化强度的软磁相和具有高磁晶各向异性的硬磁相的交换耦合作用, 其可同时具有软磁性相的高饱和磁化强度和硬磁性相的高矫顽力, 理论计算的磁能积可高达 1 MJ·m⁻³^[2]。然而纳米晶交换耦合永磁体的磁性能对材料本身的显微结构(如晶粒尺寸及相分布等)要求苛刻, 实际制备的磁体显微结构无法满足, 导致现制备的磁体性能远低于理论值。

特别是当把磁粉制为致密块体时, 由于双相交换耦合 Nd₂Fe₁₄B/ α -Fe 材料不含富 Nd 相, 所以导致其致密化时需更高的温度, 而过高的温度会使晶粒进一步的长大, 从而降低磁性能。为获得全致密纳米晶双相交换耦合块体材料, 引入了放电等离子烧结技术(Spark Plasma Sintering, 简称 SPS)。SPS 是一种新型的材料成形技术, 它利用放电脉冲产生的焦耳热, 可对粉体材料快速加压烧结。高的升温速度及高压可以获得致密且晶粒细小的块体材料^[3]。

1 实 验

使用 10 kg 真空感应炉在氩气保护下熔炼名义成分为(NdDy)_{11.5}(FeCoNb)_{82.4}B_{6.1}的合金。将此母合金在电弧单辊快淬炉中采用熔体溢流法, 在氩气保护下, 以 24 m·s⁻¹ 的速度制得快淬薄带样品。然后将快淬薄

带样品破碎至粒度<175 μ m。使用 SPS-1050 放电等离子烧结炉制备合金样品。烧结温度为 620~700 °C, 烧结压力 100~500 MPa, 保温时间 2~6 min, 得到 ϕ 13 mm $\times$ 10 mm 样品。而后利用线切割将样品加工至 ϕ 10 mm。在 AMT-4 磁化特性自动测量仪上测定样品磁性能。用 DX2000 型 X 射线衍射仪做相分析。用场发射扫描电镜(FESEM)观察烧结后致密块体的微观结构。

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对(NdDy)_{11.5}(FeCoNb)_{82.4}B_{6.1} 快淬薄带磁性能的影响

图 1 为(NdDy)_{11.5}(FeCoNb)_{82.4}B_{6.1} 快淬薄带在不同温度下烧结后的磁性能, 其烧结压力为 300 MPa, 保

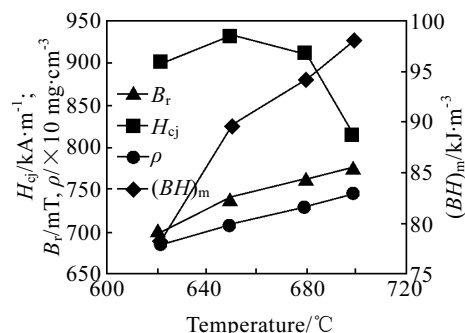


图 1 磁体性能与烧结温度的关系

Fig.1 Magnetic properties at different sintering temperatures

收稿日期: 2008-11-27

基金项目: 国家自然科学基金(50801049); 四川大学青年基金(06003)

作者简介: 马毅龙, 男, 1981 年生, 博士生, 四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610065, 电话: 028-85405332; 通讯作者: 刘颖, 教授, E-mail: liuying5536@163.com

温 3 min。由图可见, 随着温度由 620 °C 逐渐增加至 700 °C, 密度由 6.8 增至 7.48 g/cm³, 剩磁由 0.7 T 增至 0.78 T。而矫顽力则是随温度的升高先增加后降低, 在 650 °C 时达最大, 为 933 kA/m, 700 °C 时下降至 813 kA/m。

铁磁性粉末冶金制品的剩磁可用下式表示^[4]:

$$B_r = A(1 - \beta) \frac{d}{d_0} \cos \theta J_s \quad (1)$$

式中, A 为正向畴的体积分数, $\cos \theta$ 为粉末颗粒的取向因子, d/d_0 为粉末制品的相对密度, β 为非铁磁性第二相的体积分数, J_s 为饱和磁极化强度。在其它 4 项不变的前提下, 剩磁与磁体相对密度成正比。由此可见, 提高磁体密度可大幅提高剩磁。高的烧结温度使磁体更加致密化, 因而使得剩磁提高。而矫顽力随温度的升高呈现出先增加后降低的现象, 是因为随温度升高, 磁体充分晶化, 硬磁相的增多导致磁体矫顽力升高; 而当温度继续升高时, 晶粒长大导致交换耦合作用降低, 而使得反向畴的形成更为容易, 从而导致矫顽力下降。虽然晶粒间的交换耦合作用减弱也会降低剩磁, 但与磁体密度的大幅增加相比, 其不足以影响剩磁。烧结后磁体的磁能积 $(BH)_m$ 变化趋势同剩磁, 由 620 °C 时的 77.7 kJ/m³ 增加至 700 °C 时的 98.2 kJ/m³。

图 2 为 (NdDy)_{11.5}(FeCoNb)_{82.4}B_{6.1} 快淬薄带及其在 650 和 700 °C 下烧结的 XRD 图谱。图 3 为其相应的 FESEM 照片。由图 2 可看出, 快淬薄带基本上为完全非晶; 在 650 °C 烧结 3 min 后已完全晶化, 由主相 Nd₂Fe₁₄B 及 α -Fe 两相组成, 且晶粒细小, 尺寸为 20~30 nm (图 3a); 其相对于传统的静态晶化需要 40 min, 动态晶化需 10 min^[5], 体现出 SPS 的特点, 快速烧结, 并在短时间内完成非晶薄带的晶化。而当温度

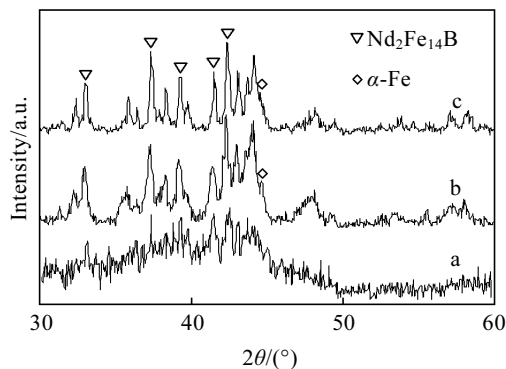


图 2 快淬薄带及其在 650 °C 和 700 °C 下烧结的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of melt-spun ribbons (a) and those sintered at 650 °C (b) and 700 °C (c)

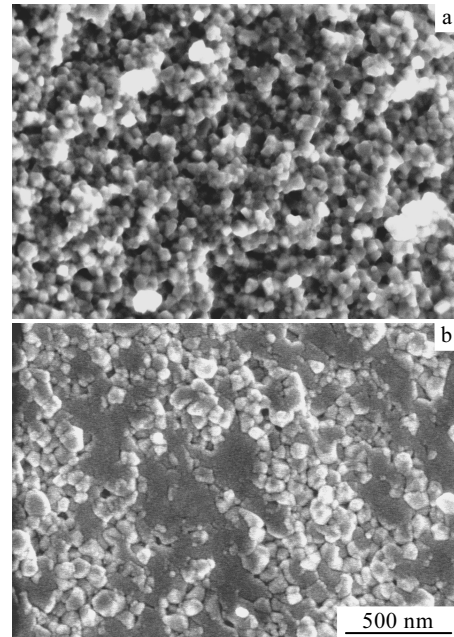


图 3 (NdDy)_{11.5}(FeCoNb)_{82.4}B_{6.1} 合金分别在 650 °C, 700 °C 保温 3 min 烧结的 FESEM 照片

Fig.3 FESEM images of bulk magnets sintered at 650 °C (a), and 700 °C (b) for 3 min ($P=300$ MPa)

升至 700 °C 时, 相结构没有变化, 但其衍射峰变窄, 说明晶粒长大, 由图 3b 可知其晶粒大小为 50 nm 左右。

2.2 保温时间对其磁性能影响

图 4 为 (NdDy)_{11.5}(FeCoNb)_{82.4}B_{6.1} 快淬薄带在 700 °C, 300 MPa 压力下保温不同时间的磁性能。由图可见, 随着保温时间由 2 min 延长至 6 min, 磁体密度稍有增加, 从 7.43 增至 7.54 g/cm³。而剩磁则随时间的延长先增加后降低, 在保温 5 min 时达最大, 0.79 T; 当时间过长, 达 6 min 时, 晶粒长大对剩磁的影响超过了密度增加的影响, 从而导致剩磁降低至 0.76 T。此时同样由于晶粒长大使得矫顽力下降至 802 kA/m。磁能积

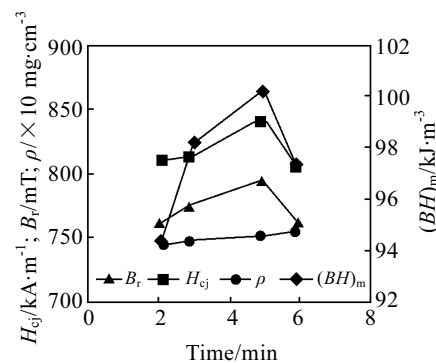


图 4 磁体性能与保温时间的关系

Fig.4 Magnetic properties with different holding time

的变化趋势同剩磁, 先增加后降低, 在 5 min 时达最大值 100.2 kJ/m^3 。

2.3 烧结压力对其磁性能影响

图 5 为 $(\text{NdDy})_{11.5}(\text{FeCoNb})_{82.4}\text{B}_{6.1}$ 快淬薄带在 700°C 保温 3 min 的条件下, 分别在 100 至 500 MPa 压力下烧结的磁性能。由图可知, 随压力的升高, 烧结磁体密度变化较大, 由 100 MPa 时的 6.85 g/cm^3 增至 500 MPa 时的 7.6 g/cm^3 , 基本达到其铸锭的密度。剩磁则随着压力的增大而升高, 由 0.71 T 增至 0.81 T 。烧结时更高的压力可抑制晶粒的长大, 随着压力的提高, 在其它烧结条件不变的情况下, 烧结磁体的晶粒更为细小。依据 Fischer^[6]等人的理论, 剩磁、矫顽力随晶粒的减小而增大, 可知在高于 300 MPa 烧结磁体矫顽力的增加应归功于更为细小的晶粒。同时, 剩磁的大幅增加应是密度的增加与晶粒细化共同作用的结果。图 6 为 $(\text{NdDy})_{11.5}(\text{FeCoNb})_{82.4}\text{B}_{6.1}$ 快淬合金在 700°C 保

温 3 min 且压力分别为 100, 500 MPa 烧结的 FESEM 照片。可看出: 在 100 MPa 压力下, 所得块体晶粒较大, 当压力增至 500 MPa 时, 晶粒尺寸明显减小, 约为 20 nm。

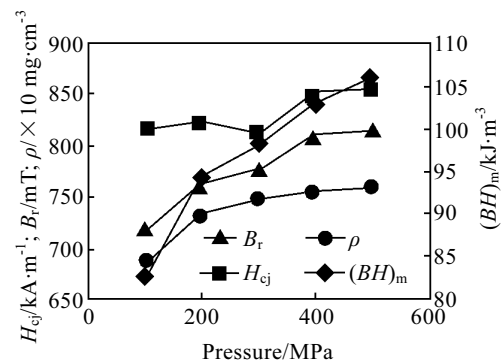


图 5 磁体性能与烧结压力的关系

Fig.5 Magnetic properties under different sintering pressure

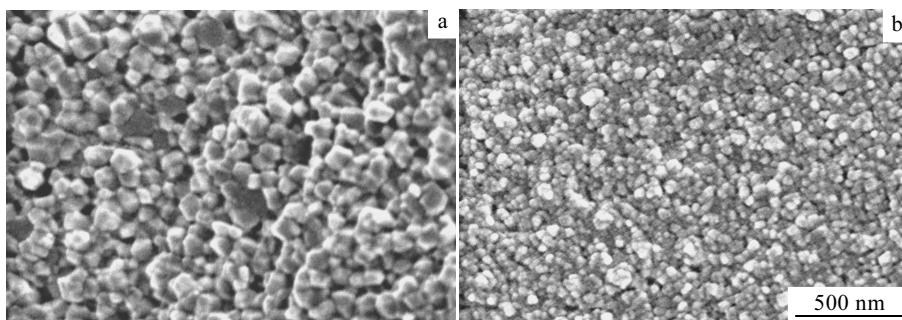


图 6 $(\text{NdDy})_{11.5}(\text{FeCoNb})_{82.4}\text{B}_{6.1}$ 合金分别在 100, 500 MPa 压力下烧结的 FESEM 照片

Fig.6 FESEM images of bulk magnets sintered under 100 MPa (a) and 500 MPa (b) (700°C , 3 min)

3 结 论

1) 烧结温度对 $(\text{NdDy})_{11.5}(\text{FeCoNb})_{82.4}\text{B}_{6.1}$ 快淬合金磁性能影响较大。随烧结温度升高, 密度大幅增加, 从而使得剩磁升高; 而矫顽力则先升高而后由于晶粒长大导致下降。

2) 随保温时间延长, 磁体密度稍有增加; 而剩磁则先增后减, 在 5 min 时达最大 0.79 T ; 当保温时间为 6 min 时, 导致晶粒长大从而使得剩磁、矫顽力下降。

3) 高的烧结压力可抑制晶粒长大从而获得细小的晶粒结构。随压力增大, 密度、剩磁大幅增加, 而矫顽力也有所增加。

参考文献 References

- [1] Kneller E F, Hawig R. *IEEE Trans Magn*[J], 1991, 27(4): 3588
- [2] Skomir R, Coey J M D. *Phys Rev B*[J], 1993, 48: 15 812
- [3] Ono H, Tayu T *et al.* *J Appl Phys*[J], 2003, 93: 4060
- [4] Zhou Shouzeng(周寿增), Dong Qingfei(董清飞). *Super Permanent Magnets-Permanent Magnetic Material of Rare-Earth and Iron System*(超强永磁体-稀土铁系永磁材料)[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1999: 407
- [5] Zhang Ran(张 然), Liu Ying(刘 颖), Tan Jie(唐 杰) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(2): 325.
- [6] Fischer R, Schrefl T, Kronmuller H *et al.* *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 1996, 153: 35

Coupled Dense Nanocomposite $(\text{NdDy})_{11.5}(\text{FeCoNb})_{82.4}\text{B}_{6.1}$ Bulk Magnets Prepared by SPS

Ma Yilong, Liu Ying, Li Jun, Du Huilong, Gao Jing, Gao Shengji

(Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The exchange coupled dense nanocomposite $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ isotropic bulk magnets were prepared by Spark Plasma Sintering (SPS) method. Influence of sintering temperature, time and pressure on the magnetic properties and microstructure was investigated. It is found that the density and magnetic energy product increased with the sintering temperature and pressure increasing; but the coercivity decreased with the temperature or time further increasing. After sintered at 700 °C, 500 MPa, and held for 3 min, dense bulk magnets with fine grains of about 20 nm were achieved, whose magnetic properties were: $B_r=0.81\text{T}$, $H_{ci}=856\text{ kA}\cdot\text{m}^{-1}$, $(BH)_m=106\text{ kJ}\cdot\text{m}^{-3}$; the density was 7.6 g/cm^3 .

Key words: nanograin, SPS; $(\text{NdDy})_{11.5}(\text{FeCoNb})_{82.4}\text{B}_{6.1}$ magnets; microstructure

Biography: Ma Yilong, Candidate for Ph. D., College of Materials Science & Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China, Tel: 0086-28-85405332; Corresponding Author: Liu Ying, Professor, E-mail: Liuying5536@163.com